

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Mo^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{2+} В ОРТОАЛЮМИНАТЕ ИТТРИЯ

Важенин В.А.¹, Потапов А.П.¹, Шакуров Г.С.³, Фокин А.В.¹, Петросян А.Г.², Артёмов М.Ю.¹

¹Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), г. Екатеринбург, andrey.fokin@urfu.ru

²Институт физических исследований НАН РА, г. Аштарак-2, Армения

³Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, г. Казань

Кристаллы YAlO_3 , активированные ионами группы железа и редких земель, находят применение в лазерной физике и оптоэлектронике. Для оптимизации используемых в практических приложениях характеристик этих материалов необходима информация о природе, структуре и количестве дефектов в реальных кристаллах. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет получить такую информацию.

Спектры ЭПР ионов Mo^{3+} ($4d^3$, электронный спин $S = 3/2$, ядерный $I = 5/2$) в YAlO_3 : Er^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} впервые зарегистрированы в работе [Асатрян, 2002]. Авторы [Laguta, 2004] предполагают, что наблюдаемые ими спектры принадлежат двум центрам

молибдена, один из которых обусловлен ионом Mo^{3+} в позиции алюминия, а второй ионом Mo^{3+} в той же позиции, но с расположенным поблизости дефектом. Ориентационное поведение сигналов центров Mo^{3+} в трех кристаллографических плоскостях было описано ромбическим спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$ [Laguta, 2004]. В работе [Важенин, 2017] исследованы спектры Eu^{2+} и Gd^{3+} ($S = 7/2$), определены параметры тонкой структуры. Однако кристалл был легирован европием с естественным содержанием изотопов и демонстрировал сложную слабо разрешенную сверхтонкую структуру.

В настоящей работе исследовались образцы монокристаллов YAlO_3 с повышенным содержанием изо-

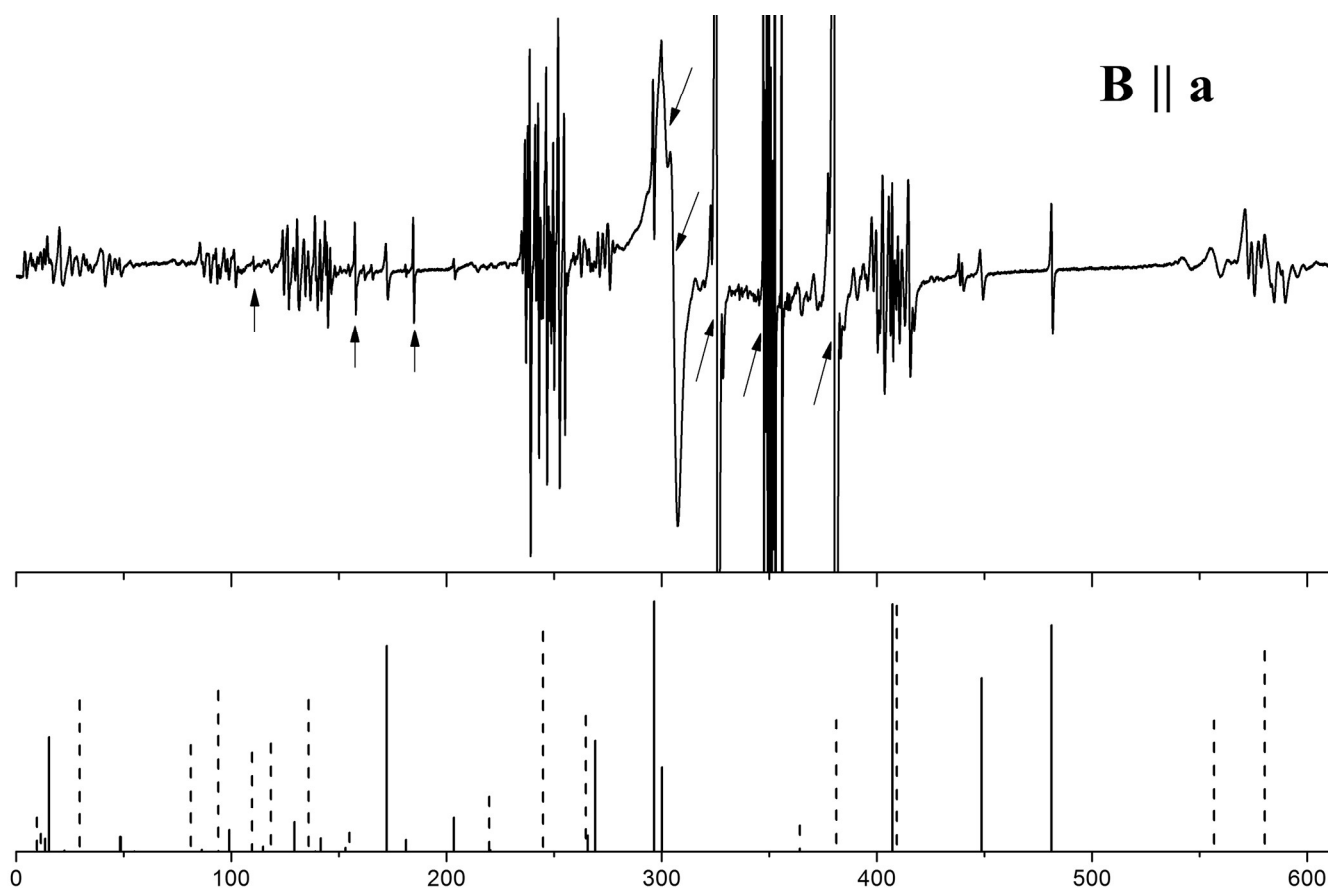


Рис. 1. ЭПР спектр YAlO_3 при $B||a$, 300 K; частота 9833 МГц, нижние стрелки указывают переходы центров Cr^{3+} , верхние – Mo^{3+} ; в нижней части рисунков приведены результаты расчета положений и интегральных интенсивностей переходов: сплошные отрезки – для Gd^{3+} , штриховые – для центров сверхтонкой структуры переходов Eu^{2+}

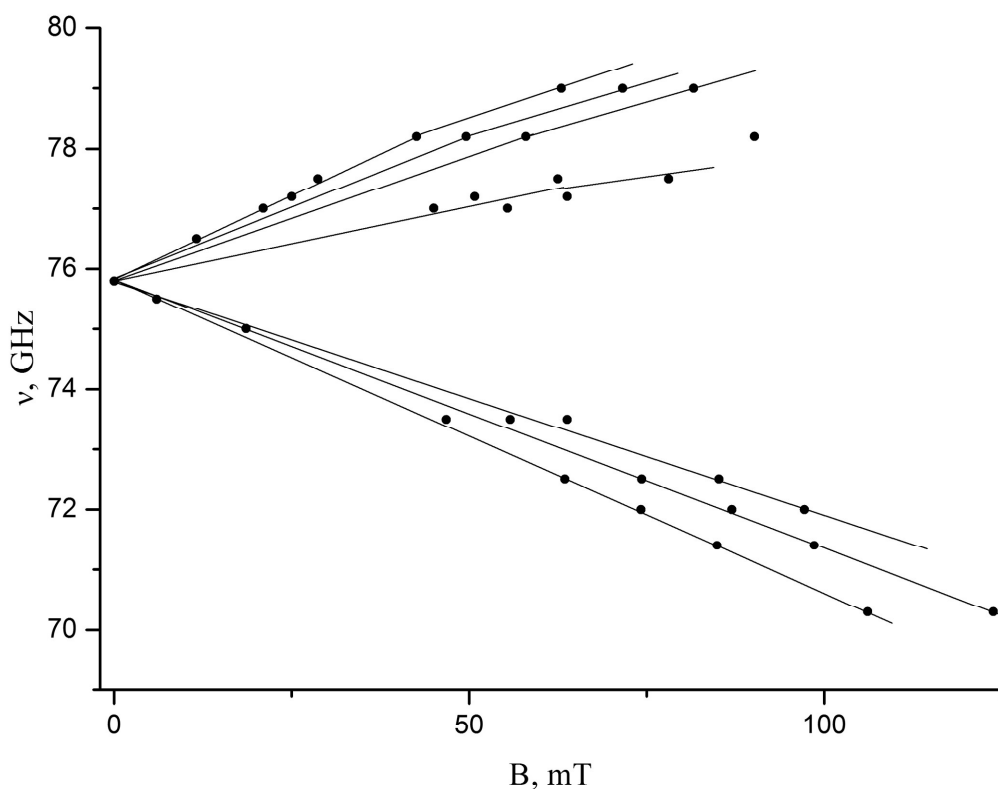


Рис. 2. Частотно-полевая зависимость междублетных резонансных переходов ионов Mo^{3+} в кристалле YAlO_3 при 4.2 К; расщепление сигналов при увеличении магнитного поля обусловлено существованием четырех магнитно неэквивалентных центров

топа европия 151. Кристаллы выращены методом вертикальной направленной кристаллизации, с использованием кристаллического сапфира (99.95%), высокочистого оксида иттрия (марки ИтО-В) и оксида изотопа европия $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ (97.5% ^{151}Eu и 2.5% ^{153}Eu). Оксид SiO_2 дополнительно вводился в расплав для стабилизации в решетке центров Eu^{2+} . Состав исходных расплавов соответствовал $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$ ($x=0.02$; $y=0.04$). Выращивание проводилось в молибденовых трубках на затравки, ориентированные вдоль оси **b**, в атмосфере Ar/H_2 . Измерения спектров ЭПР выполнены на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker. Для измерений в области высоких частот использовался широкополосный ЭПР-спектрометр, созданный на основе генераторов микроволнового излучения – ламп обратной волны.

В спектрах ЭПР исследуемых образцов (рис. 1) нами наблюдались интенсивные сигналы Cr^{3+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} и Mo^{3+} . Переходы Eu^{2+} перекрываются как друг с другом так и с сигналами Gd^{3+} или Cr^{3+} , что затрудняет анализ достаточно сложной сверхтонкой структуры ^{151}Eu .

Кристаллы YAlO_3 имеют структуру искаженного перовскита с пространственной группой Pbnm (D_{2h}^{16}) [Geller, 1956]. Ионы молибдена и хрома замещают ионы алюминия в решетке кристалла и имеют магнитную кратность 4 (группа симметрии

Табл. 1. Параметры спинового гамильтониана триклинных центров Mo^{3+} , Cr^{3+} , 300 К, (b_{nm} , c_{nm} и $F(N)$ приведены в МГц, $F(N)$ – среднеквадратичное отклонение расчетных частот от экспериментальных, N – число экспериментальных положений сигналов, знак b_{20} не определялся)

Параметры	Cr^{3+}	Mo^{3+}
g_x	1.9811	1.970
g_y	1.9826	1.975
g_z	1.9802	1.970
b_{20}	824	-10350
b_{21}	-1516	-23030
b_{22}	1594	-9940
c_{21}	-1761	113560
c_{22}	-335	-20560
$F(N)$	8 (417)	32 (162)

позиции $\bar{1}(C_i)$). Они переходят друг в друга при отражении в плоскостях, нормальных к осям **a**, **b**, **c**, вследствие чего в указанных плоскостях две пары центров Mo^{3+} и Cr^{3+} становятся эквивалентными, при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, **b**, **c** сигналы четырех центров сливаются. Примесные редкоземельные ионы Eu^{2+} и Gd^{3+} замещают ионы Y^{3+} (группа точечной симметрии – C_s) и имеют магнитную кратность 2. Идентификация сигналов перечисленных парамагнитных центров проводилась с учетом их сверхтонкой структуры.

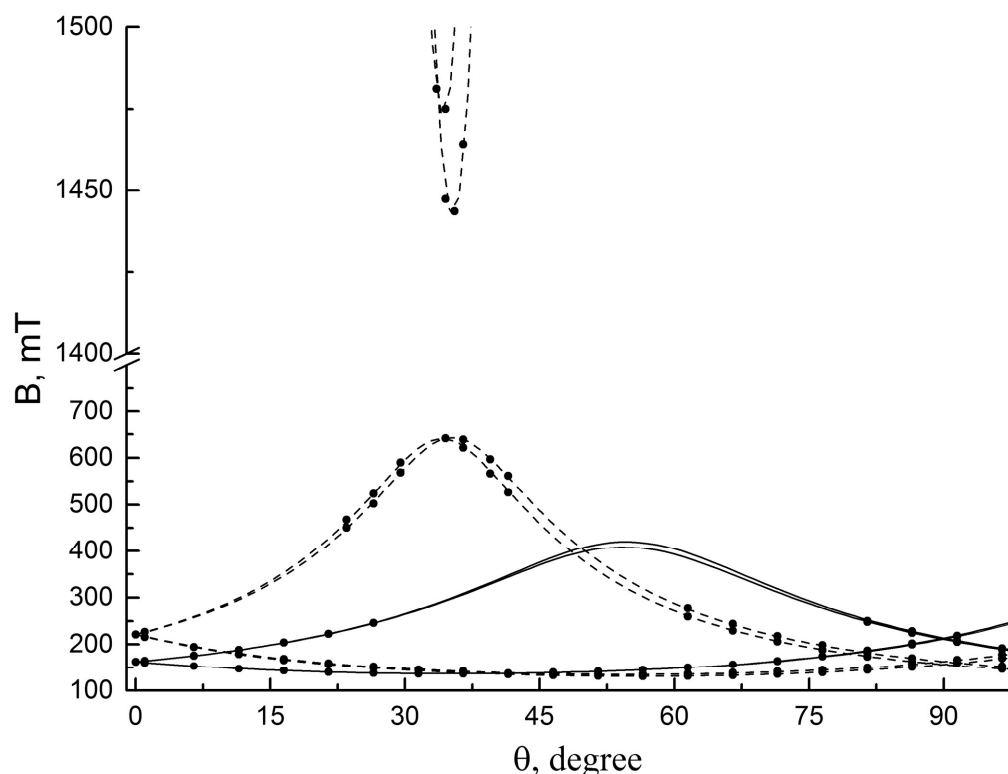


Рис. 3. Угловая зависимость положений центров Mo^{3+} при вращении магнитного поля вблизи плоскости zy (**cb**), точки – эксперимент, кривые – расчет при $j=90\pm 3^\circ$ (штриховые – переход $3\leftrightarrow 4$, сплошные кривые – переход $1\leftrightarrow 2$).

Небольшое расщепление наблюдаемых сигналов обусловлено выходом магнитного поля из плоскости **cb**

На рис. 2 приведена экспериментальная частотно-полевая зависимость междублетных резонансных переходов ионов Mo^{3+} с начальным расщеплением 75.8 GHz. При комнатной температуре на частоте 9850 MHz проведены измерения ЭПР спектра в ориентациях: **B**||**a**, **B**||**b**, **B**||**c** (рис. 1), а также угловой зависимости положений переходов Mo^{3+} в плоскости **cb** (рис. 3).

В предположении, что наблюдаемые сигналы центров Mo^{3+} обусловлены двумя внутридублетными переходами одного центра со спином $S = 3/2$ были получены параметры тонкой структуры спинового гамильтониана вида [Альтшулер, 1972], в системе координат **x**||**a**, **y**||**b**, **z**||**c**, описывающие экспериментальные угловые зависимости. Найденные параметры приведены в таблице 1, вместе с уточненными параметрами центров Cr^{3+} .

Расчет величины начального расщепления с найденными параметрами для парамагнитных центров ионов молибдена показал величину 75 GHz, что близко к величине расщепления в нулевом поле, полученном из частотно-полевой зависимости (рис. 2). Таким образом, показано, что ион молибдена в ортоалюминате иттрия порождает лишь один центр.

Также за счет использования большего, чем в ранних работах количества переходов были уточнены параметры спинового гамильтониана центров Gd^{3+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 121 с.
2. Асатрян Г.Р., Rosa J. Электронный парамагнитный резонанс ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в монокристаллах YAlO_3 // ФТТ 2002. Т. 44. С. 830-835.
3. Важенин В.А., Потапов А.П., Асатрян Г.Р., Петросян А.Г., Ованесян К.Л., Фокин А.В. Моноклинные центры редкоземельных S-ионов в кристаллах ортоалюмината иттрия // ФТТ 2017. Т. 59. С. 1787-1792.
4. Geller S., Wood E.A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 // Acta Cryst. 1956. 9. P. 563-568.
5. Laguta V.V., Slipenyuk A.M., Rosa J., Nikl M., Vedda A., Nejezchleb K., Blazek K. Electron spin resonance study of Mo^{3+} centers in YAlO_3 // Radiation Measurements. 2004. 38. P. 735-738.